

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2002 JPO
ACCESSION NUMBER: 1988-075082 JAPIO
TITLE: AEROSOL TYPE WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION
INVENTOR: AMIMOTO YOSHIO; AOYAMA HIROICHI; OKAMOTO SUMIKO
PATENT ASSIGNEE(S): DAIKIN IND LTD
PATENT INFORMATION:

APPLICATION INFORMATION

ABSTRACT:

CONSTITUTION: A composition obtained by blending (A) a homopolymer or copolymer of a polymerizable compound having perfluoroalkyl group or perfluoroakenyl group and (meth)acrylic acid group, e.g.

COPYRIGHT: (C) 1988, JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (8910)

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A)

昭63-75082

⑯ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和63年(1988)4月5日

C 09 K 3/18
C 08 L 33/16
C 09 K 3/18
3/30
D 06 M 15/277
15/643

1 0 4
L J E
1 0 2

6958-4H
7167-4J
6958-4H
6958-4H
6768-4L
6768-4L

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 エアゾル型撥水撥油剤組成物

⑲ 特 願 昭61-221202

⑳ 出 願 昭61(1986)9月18日

㉑ 発 明 者 網 本 吉 雄 大阪府高槻市大蔵司2-15-9

㉒ 発 明 者 青 山 博 一 大阪府高槻市如是町28-1-707

㉓ 発 明 者 岡 本 澄 子 大阪府豊中市千里園3-3-50

㉔ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉕ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

エアゾル型撥水撥油剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体または前記重合性化合物の少なくとも1種と共重合可能な重合性化合物との共重合体、

(B) シリコーン油、シリコーンワニスまたはそれらの混合物であるシリコーン

(C) 重合体(A)を溶解する溶剤、および

(D) 噴射剤

を配合して成るエアゾル型撥水撥油剤組成物。

2. 重合体(A)とシリコーン(B)との重量比が30:70~95:5である特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤組成物。

3. 重合体(A)とシリコーン(B)の合計重量が重合体(A)とシリコーン(B)と溶剤(C)の合計重

量に対して0.2~2.0重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の撥水撥油剤組成物。

4. 噴射剤(D)の重量が重合体(A)とシリコーン(B)と溶剤(C)の合計重量に対して1/4~2倍である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体を成分とする、各種の繊維に撥水撥油性を付与するエアゾル型撥水撥油剤組成物に関する。

[従来技術]

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、エアゾル配合により簡単に繊維織物に適用

されている。しかしながら、かかる撥水撥油剤は、多くの場合、エアゾル散布により被処理物を白化させることがある。従来、白化を防止するため酢酸セロソルブなどを配合している。しかし、酢酸セロソルブは、強い刺激臭を有し、場合によっては撥水性を低下させるという欠点を有する。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、前記欠点を解決したエアゾル配合の撥水撥油剤組成物を提供することにある。

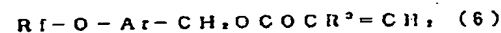
〔発明の構成〕

本発明の目的は、

(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体または前記重合性化合物の少なくとも1種と共重合可能な重合性化合物との共重合体、

(B) シリコン油、シリコンワニスまたはそれらの混合物であるシリコン

(C) 重合体(A)を溶解する溶剤、および



〔式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリール基、nは1～10の整数を表わす。〕で示される化合物を挙げることができる。

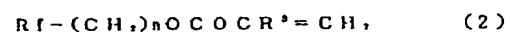
さらに具体的には、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_8\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_9\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_2)_7\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_8\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_2)_8\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_9\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_8\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_9\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_8\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_8\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_2)_7\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_8\text{CH}(\text{OCOCCH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、

(D) 噴射剤

を配合して成るエアゾル型撥水撥油剤組成物により達成される。

重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：



$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を例示することができる。

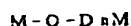
他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

(1)アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、1-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、β-ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ （ここで、Rはアルキル基、nは1以上の整数である。）とのエステル、(2)酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3)スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4)フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニ

ルまたはビニリデン化合物類、(5)ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カブロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、(6)ビニルメチルケトン類、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7)N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類、(8)2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類、および(9)ジメタクリル酸エチレン等のアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルなどを例示できる。

シリコン(B)として、シリコン油、シリコンワニスまたはこれら混合物を用いる。

シリコン油は、最も一般的には、式：



〔但し、Mは(CH₃)₂Si-, Dは-(CH₃)₂SiO-, nは0～8の整数である。〕

で示されるメチルシリコン油であって、粘度が25℃において0.65~100000es(センチストークス)である。メチルシリコン油には、ご

であり、 n は平均0.1~6(ここで有機基 $R(C_6H_5, C_6H_4, \text{および } CH_2=CH)$ と Si との平均モル比 R/Si が1.3~1.9である。)であり、通常、メチル基とフェニル基の平均モル比 Me/Ph が0.5以上である。)で示される繰り返し単位を有する。本発明では、以上に挙げたものに限らず、使用することができる。

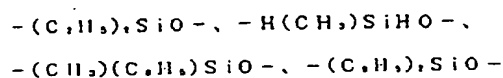
尚、シリコンワニスを製造するには、2つの官能基を持ったジクロルシラン、例えば、ジメチルジクロルシラン、メチルフェニルジクロルシラン、メチルビニルジクロルシラン、ジフェニルジクロルシランなどと、3つの官能基を持ったトリクロルシラン、例えばメチルトリクロルシラン、フェニルトリクロルシラン、ビニルトリクロルシランなどを適当な割合で混合し、それを共加水分解した後、加熱によって縮合して得られる初期の低重合体を溶剤に溶解する。

シリコン油およびシリコンワニスには市販品、例えば、トーレスリコン S11710 および SD8000 (トーレスリコン(株)製) (粘度

く少量の $-(CH_3)_3Si-O-$ を含むものもある。

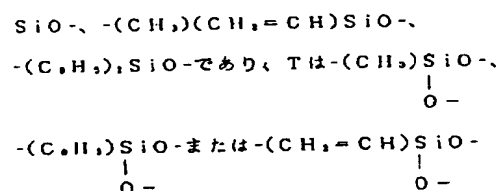


このほか、 $-(CH_2)_2SiO-$ に代えて



と- $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ との混合したものまたはこれらのメチル基やフェニル基を塩素化したものを構造単位として有するシリコンが代表的なシリコン油である。本発明では、以上に挙げたものに限らず、使用することができる。

シリコーンワニスは、重合初期状態にあるシリコーン樹脂を溶剤に溶解したもので、加熱すると縮合を起こして三次元網状構造の皮膜を形成するものである。シリコーン樹脂は式： D T n

$$[\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-, -(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$$


SH710: 500 cps、SD8000: 50%
ミネラルターベン溶液で5 cps)などを使用するの
が肝要である。

共重合体(A)とシリコン(B)との重量比は
30:70~95:5であることが好ましい。

溶剤(C)は、重合体(A)を溶解する溶剤であるが、代選的なものとしては、炭化水素、例えばヘキサン、石油ターペン、含ハロゲン炭化水素、例えばメチルクロロホルム、ハロゲン化水素、例えばトリクロロトリフルオロエタン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンなどが挙げられる。

溶剤(C)の量は、重合体(A)とシリコン(B)の合計重量が重合体(A)とシリコン(B)と溶剤(C)の合計重量に対して0.2~2.0重量%になる量であることが好ましい。

噴射剤(D)の代表的な例としては、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンおよびクロロジフルオロエタンなどが挙げられる。

噴射剤(D)の重量は重合体(A)とシリコーン

(B)と溶剤(C)の合計重量に対して1/4~2倍であることが好ましい。

本発明の撥水撥油組成物には、他の成分、例えばシリコンワニスの硬化剤などを必要に応じて加えることができる。

本発明の撥水撥油組成物を製造するには、例えば、重合体(A)を溶剤(C)により溶解した後、シリコン(B)を混合し、次いで噴射剤(D)を混合すればよい。

本発明の撥水撥油組成物を吹き付けにより適用する適当な基体は、天然および合成繊維ならびに皮革などである。

[発明の効果]

本発明のエアゾル型撥水撥油剤組成物においては、これにより処理された基体に白化が生じず、優れた撥水性が得られる。

[実施例]

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

撥水性は、JIS L-1005のスプレー法に
の混合物に、噴射剤ジクロロジフルオロメタン(ダイフロン12、ダイキン(株)製)30重量部を加えて混合し、エアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。この組成物を、ナイロンの黒布に吹き付けたが、白化は生じなかった。また、ポリエステル/綿混紡布での撥水性を測定したが、結果を第2表に示す。

実施例2~8

第2表に示すような種類および量の重合体、シリコンおよび溶剤を用い、ジクロロジフルオロメタン30重量部を加え、エアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。撥水性および白化の結果を第2表に示す。尚、シリコン油には実施例1と同様のもの、シリコンワニスにはトーレシリコンSD8000を用いた。

比較例1

実施例2と同様の重合体の0.4%メチルクロロホルム溶液100重量部にジクロロジフルオロメタン30重量部を加えてエアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。撥水性および白化の結果を第

よる撥水性Noとして表した。撥水性の評価基準を第1表に示す。

第1表

| 撥水性No | 状 態 |
|-------|----------------|
| 100 | 表面に付着湿潤がない |
| 90 | 表面にわずかに付着湿潤を示す |
| 80 | 表面に部分的湿潤を示す |
| 70 | 表面に湿潤を示す |
| 50 | 表面全体に湿潤を示す |
| 0 | 表裏面が完全に湿潤を示す |

実施例1

含フッ素モノマー $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COCH}=\text{CH}_2$ [$n=3$ のもの55重量%と $n=4$ のもの28重量%と $n=5$ のもの11重量%と $n=6$ のもの4重量%と $n=7$ のもの1重量%の混合物](以下、モノマーaと略す。)と2-エチルヘキシルメタクリレート(以下、モノマーbと略す。)の共重合体の0.4重量%メチルクロロホルム溶液70重量部とシリコン油(トーレシリコンSH700、東レ(株)製)の0.4重量%メチルクロロホルム溶液30重量部

2表に示す。

比較例2

第2表に示す重合体を用いる以外は、比較例1を繰り返した。撥水性および白化の結果を第2表に示す。

第 2 表

| | 重合体 (A) | | シリコン (B) | | (A):(B) (重量部) | 溶 剤 | 吹き付け量 (g/1000cm ²) | 撥水性 | 白化 |
|-------|--|-----------------|------------------|--------|------------------|-----------|-----------------------------------|-----|----|
| | 種 類 | 重量比 | 種 類 | 重量比 | | | | | |
| 実施例 1 | モノマー-a 2-エチルヘキシルメタクリレート | 6 4 | シリコン油 | - | 70:30 | メチルクロロホルム | 10 | 90 | なし |
| 実施例 2 | モノマー-a 2-エチルヘキシルメタクリレート グリシジルメタクリレート | 6 3 1 | シリコンワニス | - | 70:30 | メチルクロロホルム | 10 | 100 | なし |
| 実施例 3 | モノマー-a ステアシルメタクリレート | 5 5 | シリコン油 | - | 70:30 | ミネラルターベン | 10 | 80 | なし |
| 実施例 4 | モノマー-a ステアシルアクリレート モノマー-b 1) | 6 3.5 0.5 | シリコンワニス | - | 80:20 | ミネラルターベン | 10 | 90 | なし |
| 実施例 5 | モノマー-a シクロヘキシルメタクリレート | 7 3 | シリコン油 シリコンワニス | 2 8 | 50:50 | メチルクロロホルム | 5 | 90 | なし |
| 実施例 6 | モノマー-a 2-エチルヘキシルメタクリレート N-メチロールアクリルアミド | 6 3.5 0.5 | シリコンワニス | - | 60:40 | メチルクロロホルム | 10 | 100 | なし |
| 実施例 7 | モノマー-a グリシジルメタクリレート | 7 3 | シリコン油 | - | 60:40 | メチルクロロホルム | 10 | 90 | なし |
| 実施例 8 | モノマー-a ステアシルアクリレート モノマー-c 2) | 6 3 1 | シリコン油 シリコンワニス | 1 9 | 50:50 | メチルクロロホルム | 5 | 90 | なし |
| 比較例 1 | モノマー-a 2-エチルヘキシルメタクリレート グリシジルメタクリレート | 6 3 1 | — | - | 100:0 | メチルクロロホルム | 10 | 80 | あり |
| 比較例 2 | モノマー-a ステアシルメタクリレート モノマー-b | 6 3.5 0.5 | — | - | 100:0 | メチルクロロホルム | 10 | 80 | あり |

注 1)モノマー-b: $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ [n=平均2.3]

2)モノマー-c: $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ [n=平均9]

THIS PAGE BLANK (USPTO)